

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-257014

(43)Date of publication of application : 08.10.1993

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G02F 1/1335

(21)Application number : 03-293648

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1991

(72)Inventor : ARAKAWA KOHEI
OTANI SUMIO

(30)Priority

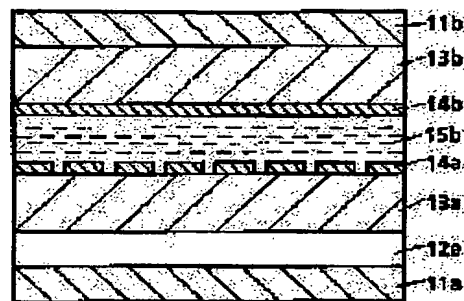
Priority number : 02316440 Priority date : 21.11.1990 Priority country : JP

(54) PHASE DIFFERENCE FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the phase difference film which is improved in heat resistance and resilience and can greatly improve the visual angle characteristic of an STN-LCD and the liquid crystal display device using the film.

CONSTITUTION: This liquid crystal display device is constituted by having the phase difference film 12a constituted of the uniaxially stretched film of a styrene/acrylonitrile copolymer having the compsn. in which (a) the total content of the styrene component and the acrylonitrile component occupies $\geq 80\text{wt.}\%$ of the entire part of the polymer and (b) the weight ratio of the styrene component and the acrylonitrile component (the styrene component/the acrylonitrile component) is in a range from 75/25 to 60/40 and exhibiting a negative intrinsic double refractive value and having such phase difference film 12a between an electrode substrate 14a and a polarizing plate 11a. The phase difference film 12a consists of the uniaxially stretched film of a polymer having a positive intrinsic double refractive value and the uniaxially stretched film of the styrene/acrylonitrile copolymer having the negative intrinsic double refractive value.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-257014

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| G 0 2 B 5/30 | | 9018-2K | | |
| G 0 2 F 1/1335 | 5 1 0 | 7811-2K | | |

審査請求 未請求 請求項の数9(全 9 頁)

| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-293648 | (71)出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)10月14日 | (72)発明者 | 荒川 公平 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平2-316440 | (72)発明者 | 大谷 純生 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 |
| (32)優先日 | 平2(1990)11月21日 | (74)代理人 | 弁理士 柳川 泰男 |
| (33)優先権主張国 | 日本(JP) | | |

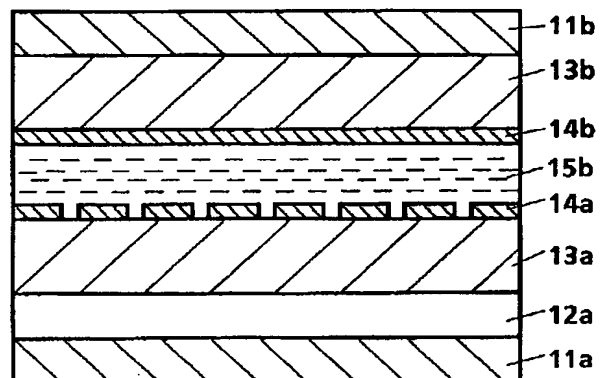
(54)【発明の名称】 位相差フィルム及びそれを用いた液晶表示装置

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、柔軟性が向上し且つSTN-LCDの視角特性を大幅に改善することができる位相差フィルム及びそれを用いた液晶表示装置を提供する。

【構成】 (a) スチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が重合体全体の80重量%以上を占め、且つ

(b) 該スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比(スチレン成分/アクリロニトリル成分)が、75/25から60/40の範囲にある；組成を有する負の固有複屈折値を示すスチレン・アクリロニトリル系共重合体の一軸延伸フィルムからなる位相差フィルム、および電極基板と偏光板の間に位相差フィルムを備えた液晶表示装置において、位相差フィルムが、正の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有する上記スチレン・アクリロニトリル系共重合体の一軸延伸フィルムとからなることを特徴とする液晶表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) スチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が重合体全体の80重量%以上を占め、且つ (b) 該スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比 (スチレン成分/アクリロニトリル成分) が、75/25から60/40の範囲にある組成を有する負の固有複屈折値を示すスチレン・アクリロニトリル系共重合体の一軸延伸フィルムからなる位相差フィルム。

【請求項2】 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体の重量平均分子量が、20万から90万の範囲にある請求項1に記載の位相差フィルム。

【請求項3】 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体の固有複屈折値の絶対値が、0.02以上である請求項1に記載の位相差フィルム。

【請求項4】 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体中の残留モノマーが、1.0重量%以下である請求項1に記載の位相差フィルム。

【請求項5】 対抗する二枚の電極基板間にねじれ配向したネマチック液晶を封入してなる液晶素子と、少なくとも一方の電極基板上に配置された少なくとも一枚の位相差フィルムと、これらを挟んで両側に配置された一対の偏光板とを備えた液晶表示装置において、該位相差フィルムが、正の固有複屈折値を有するポリマーからなる少なくとも一枚の一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーからなる少なくとも一枚の一軸延伸フィルムとからなり、且つ負の固有複屈折値を有するポリマーが、

(a) スチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が該重合体全体の80重量%以上を占め、且つ (b) 該スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比 (スチレン成分/アクリロニトリル成分) が、75/25から60/40の範囲にあるスチレン・アクリロニトリル系共重合体であることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項6】 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体の重量平均分子量が、20万から90万の範囲にある請求項5に記載の液晶表示装置。

【請求項7】 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体中の残留モノマーが、1.0重量%以下である請求項5に記載の液晶表示装置。

【請求項8】 該位相差フィルムが、正の固有複屈折値を有するポリマーからなる一枚の一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーからなる一枚の一軸延伸フィルムとの積層体であり、且つ二枚のフィルムの延伸軸が互に略直交している請求項5に記載の液晶表示装置。

【請求項9】 正の固有複屈折値の絶対値と、負の固有複屈折値の絶対値が、共に0.02以上である請求項5に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主に液晶表示装置の着色補正および視野角増大の為に用いる位相差フィルム及びその位相差フィルムを備えた液晶表示装置に関する

【0002】

【従来の技術】 ワードプロセッサやパーソナルコンピュータ等のOA関連機器に用いるドットマトリックス型液晶表示素子には、現在、液晶分子のツイスト角が160°以上のスーパーツイスティッドネマティック液晶表示装置 (以後STN-LCDと呼ぶ) が実用化されている。これは、STN-LCDは、従来のツイスト角が90°のツイスティッドネマティック液晶表示装置 (以後TN-LCDと呼ぶ) に比べて、高マルチプレックス駆動時においても高コントラストが得られるためと考えられる。

【0003】 STN-LCDでは、STN液晶に基づく楕円偏光により、液晶表示装置の表示の色相が緑色から黄赤色の色相を呈する。これを解決するため、STN液晶の複屈折による位相差を補償し、楕円偏光を直線偏光に戻して着色を打ち消す対策が講じられている。その対策としては、液晶セルを光学異方体として用いる方法 (NTNモード)、高分子の一軸延伸フィルムを用いる方法 (FTNモード) が提案されている。NTNモードでは、液晶表示装置の一対の偏向板の間に光学異方体として液晶セルを一層ないし複数層を設けている。この場合、一方の偏向板を通過した直線偏光は、液晶素子の液晶層と光学異方体を通過した時に約400nmから約700nmの波長域において長軸方向にほぼ揃った楕円偏光として得られる。その結果、もう一方の偏向板を通過した時には特定の波長域が遮断されことなく白色光となる。このように、NTNモードは白黒表示では優れているものの、複数の液晶セルを使用するため、高価であること、さらに得られる表示装置が体積、重量共に大きくなるなどの問題がある。

【0004】 FTNモードとして、特開昭63-189804号公報に偏光顕微鏡によるレターデーション (フィルムの複屈折値 (Δn) と厚み (d) の積) の測定値が200~350nmもしくは475~625nmになるように一軸方向に延伸したポリカーボネートフィルムの使用が提案されている。また、特開昭63-167304号公報には、一軸方向に延伸処理した複屈折性を有するフィルムまたはシートを、光学的主軸 (延伸軸) が直交するように二枚以上積層したフィルム積層体が開示されている。このように、二枚の複屈折フィルム (各レターデーション値が R_1 、 R_2) を直交して重ねるとその積層体のレターデーションが $|R_1 - R_2|$ の位相差のフィルムが得られることを利用することにより、 R_1 、 R_2 が大きなレターデーション値を有していても $|R_1 - R_2|$ を90~180nm、200~350nm、475~625nm等の範囲に調節することできるので、これにより着色を防止できる。

【0005】上記公報は、STN-LCDのFTNモードによる着色除去を目的としたものであり、この点に関しては改善され白黒表示に近いものが得られる。また、前記したように、高分子の複屈折フィルムを用いる方法（FTNモード）によれば、得られる液晶装置が軽量且つ安価であるので、需要の拡大、その発展に対する期待も大きい。

【0006】しかしながら、このような位相差フィルムを用いた場合、液晶ディスプレイを正面から見た時は着色が殆ど感じられないが、斜めからディスプレイを見ると、わずかな角度変化により着色したり、あるいは画面の表示内容が消失するなどの視角特性が充分でないとの問題がある。

【0007】上記視角特性を向上させるため、特に位相差フィルムの三次元方向の屈折率を変化させるとの観点から種々の対策が提案されている。特開平2-189518号公報には、位相差フィルムにおいて、ポリマーの縦一軸延伸フィルムの延伸軸方向の屈折率を n_{\parallel} 、延伸軸と直交する方向の屈折率を n_{\perp} 、フィルム面法線方向の屈折率を n_{θ} とした場合、 n_{\parallel} が n_{\perp} および n_{θ} より小さいフィルム（すなわち負の一軸性を有する）の使用が提案されている（図3参照）。

【0008】特開平2-256023号公報には、下記の位相差フィルムが開示されている。フィルムの複屈折値（ Δn ）と厚み（ d ）の積として定義されるレターデーション（ R_e ）の視角依存性とLCDの視野角が密接な関係にあるとの知見から、フィルムの法線方向に実質的に光軸を有するか又は $n_{\parallel} - (n_{\parallel} + n_{\perp}) / 2 > 0$ を満足するフィルム、具体的には負の固有複屈折値を有するポリマーの二軸延伸フィルム（例、ポリスチレン、アクリル樹脂）と正の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムとの積層フィルムを液晶セルと偏光板の間に挿入することにより視野角特性を大幅に改善できるとしている。

【0009】しかし、上記技術によって開示された負の固有複屈折値を有するフィルムを用いた位相差フィルムは、原理的には正しいと言えるものであるが、上記のような負の固有複屈折値を有するフィルムは、生産性、歩留りそして高温で保存した時のレターデーションの安定性において十分に満足できるものではない。すなわち、このような位相差フィルムの材料に要求される特性としては、一般に透明性、延伸による複屈折の発現の容易さ、フィルムの製造工程（製膜、延伸、運搬、巻取り）でフィルムが損傷しない程度に充分な柔軟性及び耐熱性などを挙げることができる。

【0010】本発明者等の検討により、このようなSTN-LCD用の従来使用されている負の固有複屈折値を有する位相差フィルムの内、複屈折の発現性において問題のない材料としては、ポリスチレンのみであることが明らかとなった。しかしながら、ポリスチレンは上記位

相差フィルムとして用いた場合、上記耐熱性が充分とは言えないこと、そしてこれに加えてフィルムの柔軟性が低く脆弱なため、上記フィルムの製造工程においてフィルムが損傷し易いことが判明した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来のポリスチレンを用いた位相差フィルムの欠点である耐熱性及び脆弱性を改善し、且つSTN-LCDの視角特性を大幅に改善した新規な位相差フィルム及びそれを用いた液晶表示装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は、（a）スチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が重合体全体の80重量%以上を占め、且つ（b）該スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比（スチレン成分／アクリロニトリル成分）が、75／25から60／40の範囲にある組成を有する負の固有複屈折値を示すスチレン・アクリロニトリル系共重合体の一軸延伸フィルムからなる位相差フィルムにより達成することができる。

【0013】また、対抗する二枚の電極基板間にねじれ配向したネマチック液晶を封入してなる液晶素子と、少なくとも一方の電極基板上に配置された少なくとも一枚の位相差フィルムと、これらを挟んで両側に配置された一対の偏光板とを備えた液晶表示装置において、該位相差フィルムが、正の固有複屈折値を有するポリマーからなる少なくとも一枚の一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーからなる少なくとも一枚の一軸延伸フィルムとからなり、且つ負の固有複屈折値を有するポリマーが、（a）スチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が該重合体全体の80重量%以上を占め、且つ（b）該スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比（スチレン成分／アクリロニトリル成分）が、75／25から60／40の範囲にあるスチレン・アクリロニトリル系共重合体であることを特徴とする液晶表示装置により達成することができる。

【0014】本発明の位相差フィルムの好適態様を下記に示す。

1) 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体の重量平均分子量が、20万から90万の範囲にある上記位相差フィルム。

2) 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体の複屈折値複屈折値の絶対値が、0.02以上である上記位相差フィルム。

3) 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体中の残留モノマーが、1.0重量%以下である上記位相差フィルム。

4) 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体が、乳化重合または懸濁重合によるポリマーである上記位相差フィルム。

【0015】本発明の液晶表示装置の好適態様を下記に

示す。

2) 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体の重量平均分子量が、20万から90万の範囲にある上記液晶表示装置。

3) 該スチレン・アクリロニトリル系共重合体中の残留モノマーが、1.0重量%以下である上記液晶表示装置。

4) 該位相差フィルムが、正の固有複屈折値を有するポリマーの一枚の一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーの一枚の一軸延伸フィルムとの積層体であり、且つ二枚のフィルムの延伸軸が互に略直交している上記液晶表示装置。

5) 該液晶が、ツイステッドネマテック液晶またはコレステリック液晶である上記液晶表示装置。

6) 正の固有複屈折値の絶対値と、負の固有複屈折値の絶対値が、共に0.02以上である上記液晶表示装置。

【0016】[発明の詳細な記述] 本発明の液晶表示装置について、添付図1及び図2を参照しながら説明する。図1は、本発明の液晶表示装置の一例の断面図である。透明基板13a、13bおよび透明電極14a、14bが、それぞれこの順で積層され、この二枚の電極基板間にねじれ配向したネマチック液晶15が封入されて液晶素子を構成している。この液晶素子の一方の電極基板13a上に位相差フィルム12aが配置され、この位相差フィルム付き液晶素子を挟んで両側に偏光板11a、11bが配置され、液晶表示装置を構成している。位相差フィルムは、偏光板11bと透明基板13bの間にも設けられていてもよい。本発明では、位相差フィルム12aは、正の固有複屈折値を有するポリマーの一枚の一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーの一枚の一軸延伸フィルムとからなり、且つ負の固有複屈折値を有するポリマーが上記特定の構成を有するスチレン・アクリロニトリル系共重合体である。

【0017】図2は、本発明の液晶表示装置の別の一例を示す断面図である。透明基板23a、23bおよび透明電極24a、24bが、それぞれこの順で積層され、二枚の電極基板間にねじれ配向したネマチック液晶25が封入されて液晶素子を構成している。この液晶素子の電極基板23a、23b上に、それぞれ位相差フィルム22a、22bが配置され、この位相差フィルム付き液晶素子を挟んで両側に偏光板21a、21bが配置され、液晶表示装置を構成している。位相差フィルム22aは、正の固有複屈折値を有するポリマーの一枚の一軸延伸フィルムであり、22bは負の固有複屈折値を有するポリマーの上記スチレン・アクリロニトリル系共重合体からなる一軸延伸フィルムである。

【0018】上記のように本発明では、正の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムとからなる位相差フィルムを用いている。その理由を添付図3を参

照しながら説明する。従来から、位相差フィルム用のポリマーとしては、主に固有複屈折値が正のものが用いられている。図3には、固有複屈折値が正のポリマーの縦一軸延伸フィルムの延伸軸方向の屈折率 n_{10} 、延伸軸と直交する方向の屈折率 n_{11} およびフィルム面法線方向の屈折率 n_{12} が示されている。これらの屈折率の大小関係は、 $n_{10} > n_{11} \geq n_{12}$ となる。従って、入射光がフィルム面に垂直に入る場合、レターデーションは、 $R_e = (n_{10} - n_{11})d$ （ただし、 R_e :レターデーション、 d :フィルムの厚さ）となる。次に入射光が延伸方向に直交する面を通る場合、複屈折値は入射角の変化に伴って、 $\Delta n = n_{10} - n_{11}$ から $\Delta n = n_{10} - n_{12}$ の範囲で変化する。ここで、 $n_{10} - n_{11} \leq n_{10} - n_{12}$ であるため、 Δn は斜入射の入射角によって無変化または増大する。一方、光路長は斜入射により急激に大きくなるため、 $R_e = \Delta n \cdot d$ は斜入射により急激に増大する。一方、入射光がフィルム法線方向から延伸軸方向に傾けて入射した場合、 Δn は $n_{10} - n_{11}$ から $n_{10} - n_{12}$ までの急激な変化を伴うため、光路長の増大によってもその減少を補償することができず、斜入射の入射角増に伴って $R_e = \Delta n \cdot d$ は急激に減少する。原理的にはレターデーションの変化率が最も小さいといえる一軸延伸フィルムは、すなわち $n_{10} > n_{11} = n_{12}$ の場合であるが、この場合も R_e は斜入射に伴う光路長の増大によって大きく変化する。

【0019】しかしながら、本発明の位相差フィルムのように、正の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムとから形成された積層フィルムでは、フィルム法線方向のレターデーションは、互に加算され消滅されることなしに、全方位斜入射に対してレターデーションの変化が極めて小さいフィルムや、適度なレターデーション変化を有するフィルムなど目的により自在にコントロールすることができる。しかも、このような効果は、正の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムと、負の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムが、その延伸軸が互に交差するように積層された場合に顕著に得ることができる。

【0020】また、上記積層フィルムでは、各々の一軸延伸フィルムの分子の配向レベルを延伸等によって制御することによって、積層フィルムのレターデーションの視角依存性を殆どなくすることも、適度に変化させることも、自在にコントロールすることができる。このため、STN-LCDの光学特性に応じて、レターデーションの視角特性を適合させることができ、STN-LCDにおける偏光板と液晶素子（液晶セル）の間に、上記積層フィルムを位相差フィルムとして配設した場合にSTN-LCDの視野角を大幅に拡大することができる。

【0021】このように、本発明は、90度以上、特に180度～330度のねじれ角を有するツイステッド

ネマティック液晶装置、またはコレステリック液晶を使った液晶表示装置における液晶セルの複屈折性に起因する着色現象を無くすと共に、視野角、高コントラスト域の拡大を可能にする液晶表示装置である。フィルム法線方向のレターデーションに関しては、正の固有複屈折値を有するポリマーから形成されたフィルムの一軸延伸におけるレターデーションと負の固有複屈折値を有するポリマーから形成されるフィルムの一軸延伸におけるレターデーションの加算値が得られる。但し、正、負の固有複屈折値を有するポリマーの一軸延伸フィルムの延伸軸が一致した場合にはレターデーションは打ち消され好ましくない。従って、本発明の積層フィルムの延伸軸は互いに略直交に配置されのが好ましい。具体的には相対角が70度乃至110度が最も好ましい。但し、正、負の固有屈折値を有するフィルムが液晶セルを介して配置される場合は、その限りではない。つまり、上記フィルムは必ずしも積層された形で使用されなくてもよく、液晶素子（液晶セル）の両サイドに配置されても良いし、偏*

$$\Delta n^{\circ} = \frac{2\pi}{9} \frac{dN}{M} \frac{\Delta \alpha}{n_1}$$

（ただし、 π ：円周率、 d ：密度、 N ：アボガドロ数、 n_1 ：平均屈折率、 $\Delta \alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ [ただし、 α_1 ：高分子の分子鎖軸方向のモノマーあたりの分極率、 α_2 ：高分子の分子鎖軸と垂直な方向の分極率]）で表わされる。

【0023】上記正の固有複屈折値を有するポリマーとしての制約はないが、好ましいポリマーとしては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロースおよびポリエステルを挙げることができる。特に、ポリカーボネート、ポリアリレートおよびポリエステルが、固有複屈折値が大きく溶液成膜により面状の均質なフィルムを形成し易いことから好ましい。上記ポリマーは、単にホモポリマーだけでなく、コポリマー、それらの誘導体、あるいはブレンド物であっても良い。

【0024】本発明の特徴的要件である負の固有複屈折値を有するポリマーは、スチレン・アクリロニトリル系共重合体である。共重合体の組成はスチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が該重合体全体の80重量%以上を占め、且つスチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比（スチレン成分／アクリロニトリル成分）が、75／25から60／40の範囲にある。このようなポリマー（絶対値が0.02以上の負の固有複屈折値を有することが好ましく、重量平均分子量が20万～90万が好ましい）を一軸延伸フィルムとした位相差フィルムは、新規であり且つ上記のように有用である。上記重合

* 光板の液晶セル側の保護フィルムを兼ねても良い。特に、偏光板の保護フィルムとして使用した場合は、視野角拡大の機能と共に低コスト化を実現できる。また、本発明におけるフィルムとは、一般的に考えられているフィルムだけでなく、基材等に塗布形成された膜状の物も含まれる。さらに、一軸延伸フィルムとは、純粋な一軸性フィルムだけでなく、二軸性が多少付与されていても本質的に一軸性として機能するものであれば本発明に含まれる。従って、テンター法による横一軸延伸、ロール間の周速の差を利用した縦一軸延伸、この場合幅方向の延伸時の自然収縮を行う場合も、制限する場合も共に含まれる。

【0022】本発明で用いられる正の固有複屈折値を有するポリマーのフィルムは、光の透過性が70%以上で無彩色であることが好ましく、さらに光の透過性が90%以上であることが好ましい。本発明の固有複屈折値（ Δn° ）は、分子が理想的に一方に配向した時の複屈折を意味し、近似的に下記式：

体において、スチレン成分とアクリロニトリル成分の合計量が該重合体全体の90重量%以上であることがさらに好ましい。また、スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比（スチレン成分／アクリロニトリル成分）が、70／30から60／40の範囲にあることがさらに好ましい。この比が高いと耐熱性が低下し、この比が小さいと複屈折の発現性が低くなる。

【0025】上記スチレン・アクリロニトリル系共重合体のスチレン成分としては、スチレン及び α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 p -ニトロスチレン、 p -アミノスチレン、 p -カルボキシルスチレン、 p -フェニルスチレン、2,5-ジクロロスチレンなどのスチレン誘導体を挙げることができる。アクリロニトリル成分としては、アクリルニトリル及びメタアクリルニトリル、 α -クロロアクリルニトリルなどのアクリルニトリル誘導体を挙げることができる。スチレン成分及びアクリルニトリル成分以外の第三成分については特に制約は無く、これらと共に共重合が可能な成分であれば何でもよい。例えば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸、メタアクリル酸、ブタジエン、イソブレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、エチレン、プロピレンなどを挙げることができる。これらは、単独で用いても、複数用いても良い。

【0026】本発明の上記負の固有複屈折値を有するスチレン・アクリロニトリル系共重合体のフィルムは、光の透過性が70%以上で無彩色であることが好ましく、さらに光の透過性が90%以上であることが好ましい。

また、負の固有複屈折値の絶対値は0.02以上であることが好ましく、さらに0.04以上であることが好ましい。このような負の固有複屈折値を有することにより、フィルムの厚みを過度に大きくしたり、延伸倍率を大きくしたりしなくても視角特性を向上させることができる。また、一軸延伸後のフィルムの複屈折値は、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ が好ましい。特に、 $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ が好ましい。

【0027】また、一旦延伸によって配向した分子がLCDの製造工程や表示中における昇温による配向緩和を防ぐためには、フィルムのT_g（ガラス転位点）は100℃以上が好ましく、更に110℃以上、特に115℃以上が好ましい。また、一軸延伸されて複屈折値を持つフィルムの厚さは、10μm～1mmの範囲が好ましい。

【0028】スチレン・アクリロニトリル系共重合体の重量平均分子量に特に制約はないが、20万から90万の範囲が好ましく、特に35万から70万が好ましい。重合方法は、通常行われるどのような方法でも適用できるが、乳化重合法が、共重合体の分子量を大きくできる

ので好ましい。
【0029】重合の過程で未反応のモノマーや低分子のオリゴマーが多量に残っていると、フィルムの耐熱性を損ない、熱による複屈折の低下招き易く好ましくない。共重合体中の残留モノマーは、1.0重量%以下が好ましく、さらに0.1重量%以下が好ましい。そのための重合法としては、一般に利用されているバルク重合法や懸濁重合法より乳化重合法が好ましい。

【0030】本発明のスチレン・アクリロニトリル系共重合体は、組成の異なる二種以上の共重合体の混合した*30

表1

| 共重合体No. | ST/AN 比 (重量比) | STおよびAN 成分の重合 体中の割合 | STとAN以外 の成分 | 重量平均 分子量 | 残留 モノマー (重量%) | 固有 複屈折値 |
|----------------|---------------|---------------------|-------------|-------------------|---------------|---------|
| a ₁ | 75/25 | 100重量% | なし | 4.2×10^5 | 0.03 | -0.060 |
| a ₂ | 65/35 | 100重量% | なし | 3.7×10^5 | 0.05 | -0.049 |
| a ₃ | 40/60 | 100重量% | なし | 2.4×10^5 | 0.08 | -0.025 |
| a ₄ | 70/30 | 97重量% | ブタジエン | 5.3×10^5 | 0.07 | -0.054 |
| a ₅ | 67/33 | 87重量% | ブタジエン | 6.7×10^5 | 0.07 | -0.051 |

【0036】【比較例2】懸濁重合法により表2に示すa₆およびa₇のスチレン・アクリロニトリル系共重合体を合成し、その物性を測定した。得られた共重合体の組成および特性を表2に示す。上記得られたスチレン・アクリロニトリル系共重合体を実施例1と同様にして一軸延伸フィルムを作成した。

【0037】【実施例2】懸濁重合により表2に示すa₈のスチレン・アクリロニトリル系共重合体を合成し、

*ものを用いても良い。またスチレン・アクリロニトリル系共重合体以外のポリマーと混合して用いても良い。この時、混合後のスチレン成分全体の50重量%以下になると複屈折特性が低下し好ましくない。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものでない。

【0032】【実施例1】乳化重合法によりa₁、a₂、a₄およびa₅のスチレン・アクリロニトリル系共重合体を合成し、その物性を測定した。スチレン成分にはスチレン（STと記す）を、アクリロニトリル成分にはアクリロニトリル（ANと記す）を用いた。得られた共重合体の組成および特性を表1に示す。上記得られたスチレン・アクリロニトリル系共重合体をメチレンクロライドに溶解し、この溶液をステンレスベルト上に流延し乾燥することにより、厚さ60μmから130μmのフィルムを得た。このフィルムを表4に示した延伸条件で一軸延伸し、一軸延伸フィルムを作成した。

【0033】【比較例1】乳化重合法によりa₃のスチレン・アクリロニトリル系共重合体を合成し、その物性を測定した。得られた共重合体の組成および特性を表1に示す。上記得られたスチレン・アクリロニトリル系共重合体を実施例1と同様にして一軸延伸フィルムを作成した。乳化重合法により得られた共重合体の組成および特性を表1に示す。

【0034】

【表1】

【0035】

その物性を測定した。得られた共重合体の組成および特性を表2に示す。上記得られたスチレン・アクリロニトリル系共重合体を実施例1と同様にして一軸延伸フィルムを作成した。懸濁重合法により得られた共重合体の組成および特性を表2に示す。

【0038】

【表2】

【0039】

表 2

| 共重合 体No. | ST/AN 比 (重量比) | STおよびAN成分の 共重合体中の割合 | 重量平均 分子量 | 残留モノマー | 固有 複屈折値 |
|----------------|------------------|------------------------|-------------------|----------|------------|
| a ₆ | 65/35 | 100 重量% | 2.9×10^5 | 1.70 重量% | -0.049 |
| a ₇ | 65/35 | 100 重量% | 4.3×10^5 | 3.70 重量% | -0.049 |
| a ₈ | 69/31 | 100 重量% | 5.3×10^5 | 0.01 重量% | -0.053 |

【0040】〔実施例3〕市販のバルク重合により合成されたスチレン・アクリロニトリル系共重合体 a₉ の物性を測定し、表 3 に示す。上記得られたスチレン・アクリロニトリル系共重合体を実施例 1 と同様にして一軸延伸フィルムを作成した。

【0041】〔比較例3〕市販のバルク重合により合成されたスチレン・アクリロニトリル系共重合体 a₁₀ ~ a₁₃ (ただし a₁₃ はポリスチレンホモポリマー) の物性*

10* を測定し、表 3 に示す。上記得られたスチレン・アクリロニトリル系共重合体を実施例 1 と同様にして一軸延伸フィルムを作成した。バルク重合により得られた共重合体の組成および特性を表 3 に示す。

【0042】

【表3】

【0043】

表 3

| 共重合 体No. | ST/AN 比 (重量比) | STおよびAN成分の 共重合体中の割合 | 重量平均 分子量 | 残留モノマー | 固有 複屈折値 |
|-----------------|------------------|------------------------|-------------------|-----------|------------|
| a ₉ | 75/25 | 100 重量% | 2.2×10^5 | 0.01重量%以下 | -0.060 |
| a ₁₀ | 70/30 | 100 重量% | 1.9×10^5 | 0.01重量%以下 | -0.054 |
| a ₁₁ | 66/34 | 100 重量% | 1.6×10^5 | 0.01重量%以下 | -0.050 |
| a ₁₂ | 60/40 | 100 重量% | 1.2×10^5 | 0.01重量%以下 | -0.043 |
| a ₁₃ | 100/ 0 | 100 重量% | 2.0×10^5 | 0.01重量%以下 | -0.100 |

【0044】上記で得られた一軸延伸フィルムの複屈折値を島津製作所製エリプソメーターAFP-100を用いて測定した。その際、使用した光源は、波長632.8nmであった。次いで、これらの延伸フィルムを90℃、4時間で熱処理下後、もう一度複屈折値を測定し、熱処理による複屈折値の低下率(%)を計算した。上記※

※で得られた一軸延伸フィルム特性を表4に測定結果を示す。

【0045】

【表4】

【0046】

表 4

| 共重合 体No. | 延伸条件 | | 物性評価結果 | |
|-----------------|-------------|------------|-----------------------|-------------------------|
| | 延伸温度 (℃) | 延伸率 (%) | 複屈折値 | 複屈折低下率(%) (90℃, 4時間) |
| a ₁ | 110 | 40 | -3.2×10^{-3} | 3.5 |
| a ₂ | 110 | 40 | -2.7×10^{-3} | 1.4 |
| a ₃ | 105 | 40 | -0.6×10^{-3} | 8.9 |
| a ₄ | 110 | 40 | -3.0×10^{-3} | 2.6 |
| a ₅ | 110 | 40 | -2.4×10^{-3} | 3.3 |
| a ₆ | 105 | 40 | -2.6×10^{-3} | 5.2 |
| a ₇ | 107 | 40 | -1.8×10^{-3} | 4.5 |
| a ₈ | 110 | 40 | -3.4×10^{-3} | 2.3 |
| a ₉ | 105 | 40 | -3.9×10^{-3} | 5.3 |
| a ₁₀ | 105 | 40 | -3.3×10^{-3} | 7.2 |

| 13 | | | 14 | | |
|-----------------|-----|----|-----------------------|------|--|
| a ₁₁ | 107 | 40 | -2.7×10^{-3} | 8.8 | |
| a ₁₂ | 105 | 40 | -2.2×10^{-3} | 10.6 | |
| a ₁₃ | 100 | 40 | -4.1×10^{-3} | 13.5 | |

【0047】表4の結果から下記の1)～4)が明らかとなった。

1) ST/AN比が大きくなってポリスチレンホモポリマーになると、90℃、4時間後の複屈折低下率が大きくなる。

2) ST/AN比が小さくなって、40/60になると、延伸後の複屈折値が小さくなり、位相差フィルムの役割を果たさなくなる。

3) 残留モノマーが1重量%を超えると、90℃、4時間後の複屈折低下率がやや大きくなる。

4) 分子量が小さくなると、90℃、4時間後の複屈折低下率が大きくなる。

【0048】[実施例4] 重量平均分子量10万のポリカーボネートに溶解し20重量%の溶液とした。この溶*

* 液をステンレスベルト上に流延し、連続的に剥ぎ取って乾燥することによりポリカーボネートフィルムを得た。

このフィルムを170℃の温度条件で周速の異なるロール間で延伸倍率を変化させて縦一軸延伸を行ないポリカーボネート一軸延伸フィルムb₁～b₄を得た。これらのフィルムの物性を表5に示す。このポリカーボネートフィルムと上記実施例1および2に示したスチレン・アクリロニトリル系共重合体一軸延伸フィルムと、延伸軸方向を直交させて重ねて4種類の位相差フィルムを作成した。スチレン・アクリロニトリル系共重合体フィルムとポリカーボネートフィルムの組合せを表5に示す。

【0049】

【表5】

【0050】

表5

| 組合せ | スチレン・アクリロニトリル 共重合体フィルム | | | ポリカーボネートフィルム | | |
|-----|------------------------|-----------------------|--------|----------------|-----------------------|--------|
| | 重合体No. | 複屈折値 | 厚さ | 重合体No. | 複屈折値 | 厚さ |
| 1 | a ₁ | -3.2×10^{-3} | 91 μm | b ₁ | $+2.9 \times 10^{-3}$ | 105 μm |
| 2 | a ₂ | -2.7×10^{-3} | 106 μm | b ₂ | $+2.9 \times 10^{-3}$ | 105 μm |
| 3 | a ₃ | -2.4×10^{-3} | 120 μm | b ₃ | $+3.5 \times 10^{-3}$ | 82 μm |
| 4 | a ₄ | -3.4×10^{-3} | 85 μm | b ₄ | $+3.5 \times 10^{-3}$ | 82 μm |

【0051】次に、エプソン（株）製パーソナルワード・プロセッサPWP-LQX（製造番号02G0000515）の位相差フィルムを取り除き、表5で得られた組合せ1～4のフィルム積層体を、ポリカーボネートフィルムの延伸軸が表示画面の縦軸と平行になるように且つポリカーボネートフィルムが液晶セル側になるように、液晶セルと偏光板の間に配設した。得られた液晶表示装置の表示特性を調べた所、鮮明な白黒表示が得られると共に、上下110度以上、左右100度以上の広視野角が得られた。

【0052】[比較例4] 実施例4で使用了パーソナルワード・プロセッサPWP-LQXを購入した時のままの状態が表示特性を調べた所、白黒表示は得られるが、視野角が非常に狭く、上下50度、左右45度であった。

【0053】

【発明の効果】実施例から明らかなように、本発明の負の固有複屈折値を有する一軸延伸スチレン・アクリロニトリル系共重合体フィルムは、正の固有複屈折値を有す

るフィルムとを積層し、液晶セルと偏光板との間に配設することにより、視野角が広く、高品位の白黒表示が得られると共に、90℃以上の高温の熱処理を受けてもその光学特性はほとんど変化せず安定である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示装置の一例の断面図である。

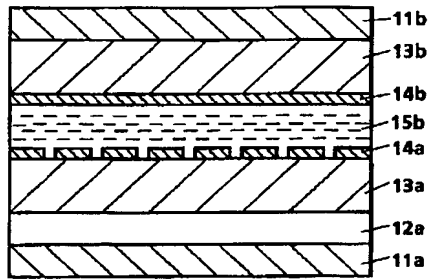
【図2】本発明の液晶表示装置の別の一例を示す断面図である。

【図3】縦一軸延伸フィルムの三次元の屈折率について説明するための模式図である。

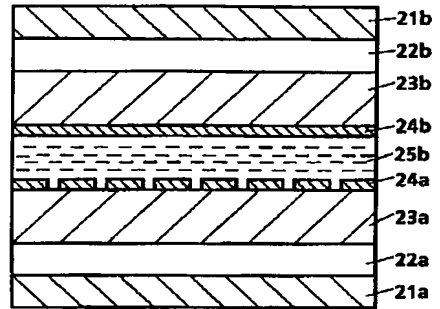
【符号の説明】

11a、11b、21a、21b 偏光板
12a、22a、22b 位相差フィルム
13a、13b、23a、23b 透明基板
14a、14b、24a、24b 透明電極
15、25 液晶
n₁₀ の縦一軸延伸フィルムの延伸軸方向の屈折率
n₁₀ 延伸軸と直交する方向の屈折率
n₉₀ フィルム面法線方向の屈折率

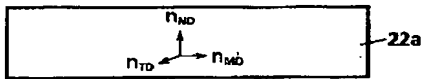
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.